

УДК 669.018.8:669-154

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПЛАВОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Смирнов Л.А.¹, академик РАН, д.т.н., главный научный сотрудник (uim@ural.ru)
Гудов А.Г.², к.т.н., доцент кафедры «Металлургия железа и сплавов» (a.g.gudov@urfu.ru)
Бурмасов С.П.², к.т.н. (s.p.burmasov@urfu.ru)
Орыщенко А.С.³, член-корреспондент РАН, д.т.н., генеральный директор (oac@crism.ru)
Калинин Г.Ю.³, д.т.н., начальник лаборатории «Металловедение сталей
со специальными физическими свойствами» (npk3@crism.ru)

¹ Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

³ ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»

(191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49)

Аннотация. Методом крутильных колебаний тигля с металлом в обеспечивающей стабильное содержание азота в металле по ходу эксперимента атмосфере (80 % азота и 20 % гелия) исследованы физико-химические характеристики расплава легированной азотом стали марки 04X20H6Г11М2АФБ (марочное содержание азота 0,47 – 0,49 %). Используя чувствительность метода к агрегатному состоянию исследуемого вещества, при скорости нагрева 0,0033 – 0,0050 К/с экспериментально определены температуры ликвидуса стали марки 04X20H6Г11М2АФБ (1660 – 1666 К) и низкоазотистой стали ([N] = 0,063 %) с идентичным содержанием других элементов (1685 – 1690 К). Это позволило рекомендовать для расчетной оценки влияния азота на температуру ликвидуса сложно- и высоколегированных сталей значение коэффициента –60 К/% [N]. Вязкость расплава стали марки 04X20H6Г11М2АФБ $((11,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с})$ относительно высокая по сравнению с традиционными аустенитными сталями $((8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с})$ при относительно небольшом парциальном влиянии азота. Методами высокотемпературной вискозиметрии установлена значительная неравновесность структурного состояния расплава стали марки 04X20H6Г11М2АФБ. Сравнительный анализ политерм и изотерм кинематической вязкости расплава стали 04X20H6Г11М2АФБ и ее низкоазотистого ([N] = 0,063 %) аналога позволил сделать вывод о том, что определяющую роль в уровне неравновесности расплава и низкой скорости ее релаксации играет присутствие азота при концентрациях, близких к насыщению. Это нашло подтверждение в результате специально поставленных экспериментов по насыщению азотом низкоазотистой стали, в ходе которых зафиксировано резкое возрастание неравновесности структурного состояния расплава с достижением концентрации азота в металле предельных значений (0,45 – 0,50 %). Отмечена принципиальная возможность повышения и стабилизации эксплуатационных свойств коррозионностойких сталей, легированных азотом, за счет снижения неравновесности структурного состояния расплава путем исключения превышения предельных для рассматриваемого химического состава значений концентраций азота.

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, легирование азотом, температура ликвидуса, расплав, кинематическая вязкость, структурное состояние, неравновесность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-9-679-685

ВВЕДЕНИЕ

Для теоретической формулировки гарантирующих заданное качество и надежность изделий условий выплавки сталей, легированных азотом, исследованы физико-химические характеристики расплава стали марки 04X20H6Г11М2АФБ (марочное содержание азота 0,47 – 0,49 %).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили в вакуумном высокотемпературном вискозиметре с использованием тиглей из оксида циркония. С целью исключения изменения хи-

мического состава металла исследование характеристик расплава стали, легированной азотом, проводили в атмосфере, состоящей из 80 % азота и 20 % гелия. В результате проведения специальных опытов было установлено, что при использовании атмосферы такого состава марочное содержание (0,476 %) азота в металле сохраняется стабильным в течение всего эксперимента (более 14 400 с).

Для исследований был использован бесконтактный метод затухающих крутильных колебаний тигля с металлом, разработанный Е.Г. Швидковским [1, 2]. Преимуществом этого метода является оказание минимального возмущающего воздействия на структуру жидкого металла. Именно поэтому, кроме собственно определе-

ния кинематической вязкости, этот метод широко используется для исследования структурных состояний жидких металлов. Из-за чувствительности логарифмического декремента затухающих крутильных колебаний к изменению агрегатного состояния исследуемого вещества этот метод позволяет экспериментально оценить значения температур фазового перехода твердый металл – жидкий металл. В работе [1] при анализе подходов к определению вязкости гетерогенных систем указано наличие определенных закономерностей изменения логарифмического декремента затухания вращательно-колебательного вискозиметра при изменении степени гетерогенности системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ

ЛИКВИДУСА СТАЛИ 04X20H6Г11М2АФБ

И ПАРЦИАЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ НА ЕЕ СНИЖЕНИЕ АЗОТА

Температура ликвидуса – одна из наиболее значимых физико-химических и технологических характеристик стали. Наиболее достоверными могут рассматриваться прямые экспериментальные данные о температурах фазового перехода для металла рассматриваемого состава [3]. Однако объем и степень систематизации информации об экспериментальных значениях температур ликвидуса сталей в настоящее время весьма ограничены, что существенно затрудняет ее использование. В связи с большим количеством марок стали и разнообразием их состава в основном используют расчетные методы определения температуры ликвидуса. При этом исходят из аддитивного подхода, предполагая идентичность парциального влияния элементов на температуры фазового перехода в чистом железе и в его сплавах [4]. Удельный коэффициент снижения температуры ликвидуса от введения в расплав железа 1 % элемента определяют как экспериментально [5], так и расчетным методом на основе фазовых диаграмм состояния бинарных систем [4]. В ряде работ приводят значения коэффициентов без указания методики их определения [6]. При этом анализ и обобщение расчетных и экспериментальных данных для различных групп сталей [7] указывают на значительные колебания величины понижающих коэффициентов в разных публикациях, что существенно затрудняет их использование.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений температур ликвидуса для различных сталей [7–9] в значительном числе случаев свидетельствует об их существенном несовпадении. При этом для высоколегированных сталей точность соответствия расчетных и экспериментальных данных снижается. Это связывают как с отсутствием учета влияния содержащихся в металле газов и других примесей, так и с трудно учитываемым взаимодействием содержащихся в стали элементов. Кроме того, несовпадение расчетных значений коэффициентов связывают с исполь-

зованием различных диаграмм состояния и методик их обработки. Однако даже использование претендующей на повышенную точность расчетной методики, учитывающей нелинейное изменение температуры от концентрации компонента [8, 10–12], не устраняет расхождения расчетных и экспериментальных значений температур ликвидуса.

Вышеизложенное указывает на актуальность при совершенствовании технологии экспериментальной оценки температуры ликвидуса, особенно для высоколегированных сталей, к которым может быть отнесена рассматриваемая марка. Особенностью аустенитной стали марки 04X20H6Г11М2АФБ является присутствие в ее составе азота в значительных концентрациях, однозначного представления о степени влияния которого на температуру ликвидуса сталей до настоящего времени не сформировано. В работе [4] на основе теоретических расчетов предложена величина коэффициента -90 K/\% [N] . Автор публикации [12] считает, что коэффициент равен -72 K/\% [N] . При экспериментальной оценке [13] влияния азота на понижение температуры начала кристаллизации легированных расплавов систем Fe–Cr–Mn и Fe–Cr–Mn–Ni получен удельный коэффициент снижения температуры ликвидуса -85 K/\% [N] . При экспериментальном определении температуры фазового перехода для чистого железа [4] в атмосфере азота при давлении 101,325 кПа (1 атм.) имеет место снижение температуры ликвидуса в равновесных условиях на 2–3 К. Исходя из растворимости азота в железе вблизи температур фазового перехода 0,0436 %, при средней величине снижения температуры ликвидуса на 2,5 К значение коэффициента составит -57 K/\% [N] .

Исходя из фазовой диаграммы Fe–N, оценочно коэффициент понижения температуры ликвидуса чистого железа при изменении концентрации азота до 0,42–0,48 % составляет -70 K/\% [N] . Из расчетной (с использованием Calphad-метода [14]) диаграммы Fe–N на линейных участках изменения температуры ликвидуса коэффициент снижения этой температуры составляет -65 и -60 K/\% [N] в диапазоне изменения концентрации азота до 0,4 и 0,5 %. Коэффициент линейного понижения температуры ликвидуса в системе Fe–C–Cr–Mn–Ni–Si (0,04 % C; 19–21 % Cr; 10–12 % Mn; 5–7 % Ni; 0,1–0,5 % Si) [14], являющейся аналогом стали марки 04X20H6Г11М2АФБ, составляет $-65 \div -70 \text{ K/\% [N]}$ при изменении концентрации азота до 0,40–0,45 %.

Таким образом, по мнению разных исследователей коэффициент при концентрации азота в уравнении для расчета температуры ликвидуса в зависимости от химического состава может находиться в достаточно широком диапазоне: от -60 до -90 K/\% [N] . При концентрациях азота порядка 0,5 % это может приводить к различию в оценке температуры ликвидуса в 15 К. Экспериментальные данные о температурах ликвидуса

стали марки 04X20H6Г11М2АФБ и ее низкоазотистого аналога могут быть полезны для сравнительной оценки адекватности описания фактических данных значениями коэффициента снижения температуры ликвидуса из приведенного выше интервала.

На рис. 1 и в табл. 1 приведены результаты лабораторных исследований по определению методом крутильных колебаний тигля с металлом значений температуры $T_{\text{л}}$ ликвидуса стали марки 04X20H6Г11М2АФБ и низкоазотистой стали ($[N] = 0,063 \%$) с идентичным содержанием других элементов. Оригинальность полученных данных связана не только с использованным методом, но и с существенной близостью условий эксперимента к равновесным. Температуру ликвидуса

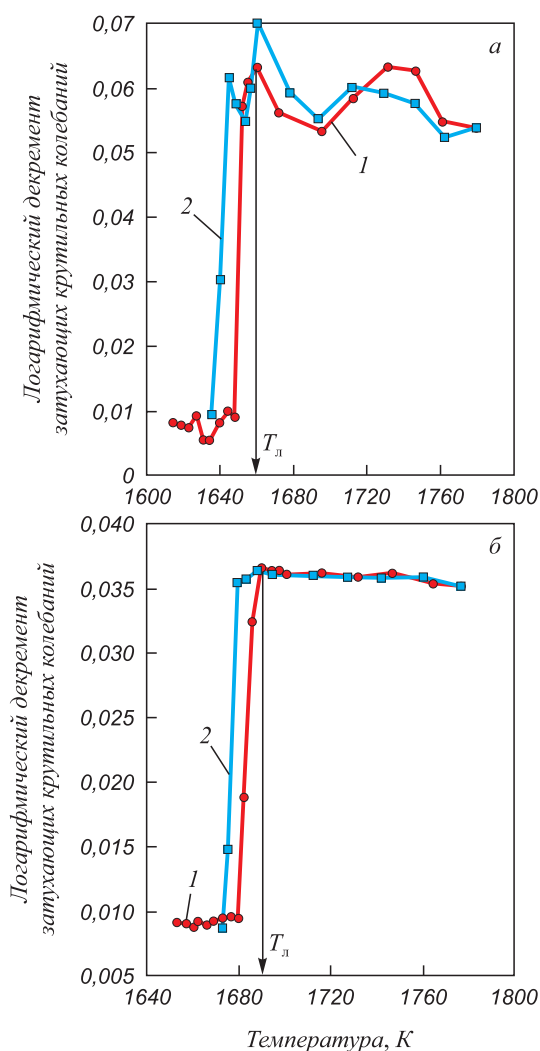


Рис. 1. Зависимость от температуры логарифмического декремента затухающих крутильных колебаний стали марки 04X20H6Г11М2АФБ ($[N] = 0,476 \%$) (а) и стали с идентичным содержанием других элементов, кроме азота ($[N] = 0,063 \%$) (б): 1 – нагрев; 2 – охлаждение

Fig. 1. Temperature dependence of the logarithmic decrement of damped torsional vibrations for 04Kh20N6G11M2AFB steel ($[N] = 0.476 \%$) (a) and for steel with identical content of other elements, except nitrogen ($[N] = 0.063 \%$) (b): 1 – heating; 2 – cooling

определяли при нагреве с использованием ступенчатого режима изменения температуры с шагом 2–3 К и изотермической выдержкой при каждой температуре в течение 600 с перед определением логарифмического декремента затухающих крутильных колебаний, что соответствовало средней скорости нагрева 0,0033 – 0,0050 К/с.

Начало возрастания логарифмического декремента затухающих колебаний соответствует экспериментальной температуре солидуса, а последующая относительная стабилизация значений логарифмического декремента затухающих колебаний – температуре ликвидуса.

Экспериментальные значения температуры ликвидуса составили:

- для стали марки 04X20H6Г11М2АФБ 1660 – 1666 К (среднее значение 1663 К);
- для низкоазотистой стали ($[N] = 0,063 \%$) с идентичным содержанием других элементов 1685 – 1690 К (среднее значение 1688 К).

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить величину коэффициента в расчетной зависимости температуры ликвидуса от химического состава. Возрастание концентрации азота с 0,063 до 0,476 % привело к снижению температуры ликвидуса с 1688 до 1663 К. В этом случае расчетное значение коэффициента составляет $-60 \text{ K}/\% [N]$, то есть соответствует минимальным значениям, приводимым другими исследователями.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОСТИ

И НЕРАВНОВЕСНОСТИ РАСПЛАВА СТАЛИ МАРКИ 04X20H6Г11М2АФБ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка влияния легирования азотом на величину реологических свойств расплавов сложнелегированных сталей, безусловно, имеет самостоятельное научное и прикладное значения. С другой стороны, изуче-

Таблица 1

Экспериментальные значения температур ликвидуса высоколегированных сталей (метод крутильных колебаний тигля с металлом)

Table 1. Experimental values of liquidus temperatures for high-alloy steels (method of torsional vibrations of a crucible with metal)

Сталь	Атмосфера	Опыт	$T_{\text{л}}$, К
04X20H6Г11М2АФБ ($[N] = 0,476 \%$)	80 % азота 20 % гелия	1	1660
		2	1666
		среднее	1663
Низкоазотистый аналог ($[N] = 0,063 \%$)	гелий (марка А)	1	1685
		2	1690
		среднее	1688

ние реологических свойств расплавов (характера их временных и температурных зависимостей) выступает в настоящее время в качестве основного физико-химического метода исследований структурных состояний металлических расплавов [15 – 18]. Исходя из установленного научного факта взаимосвязи свойств жидкого и твердого металла, результаты этих исследований используют для выявления резервов повышения и стабилизации эксплуатационных свойств сталей и сплавов [19, 20].

В результате проведенных исследований установлено (табл. 2), что доверительный интервал (M_v) при уровне значимости $\alpha = 0,05$ математического ожидания кинематической вязкости расплава стали марки 04X20H6Г11М2АФБ при температуре 1773 К равен $(11,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ($[10,8 \div 12,2] \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$).

Полученные данные позволяют отметить, что вязкость расплава азотсодержащей высоколегированной стали марки 04X20H6Г11М2АФБ является относительно высокой:

– кинематическая вязкость расплавов стали углеродистых марок при подобной величине перегрева над температурой ликвидуса в большинстве случаев попадает в интервал $(6,5 \div 9,5) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$;

– в пределах отмеченного интервала значений фиксируют вязкость расплавов и ряда высоколегированных сталей (доверительный интервал при $\alpha = 0,05$ кинематической вязкости расплава стали марки Х18Н10Т при температуре 1873 К ($T_{\text{л}} = 1747 \text{ К}$) равен $(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ($[8,0 \div 8,4] \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$).

Относительно высокая вязкость расплава стали марки 04X20H6Г11М2АФБ может быть связана, прежде всего, со степенью и сложностью легирования. Легирование азотом повышает вязкость стали незначительно. Увеличение содержания азота с 0,063 до 0,476 % предопределило возрастание среднего значения кинематической вязкости расплава на 6,5 % при фактическом пересечении доверительных интервалов для расплавов низко- и высокоазотистой сталей.

Температурные зависимости кинематической вязкости расплава стали марки 04X20H6Г11М2АФБ, изученные в интервале температура ликвидуса – 1773 К, имеют сложный характер (рис. 2, а). Наряду с тенден-

Т а б л и ц а 2

Кинематическая вязкость расплавов сталей

Table 2. Kinematic viscosity of steel melts

Сталь	$T, \text{ К}$	$M_v, \text{ м}^2/\text{с}, \text{ при } \alpha = 0,05$
04X20H6Г11М2АФБ ([N] = 0,476 %)	1773	$(11,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$
Низкоазотистый аналог ([N] = 0,063 %)	1773	$(10,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
Х18Н10Т	1873	$(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$

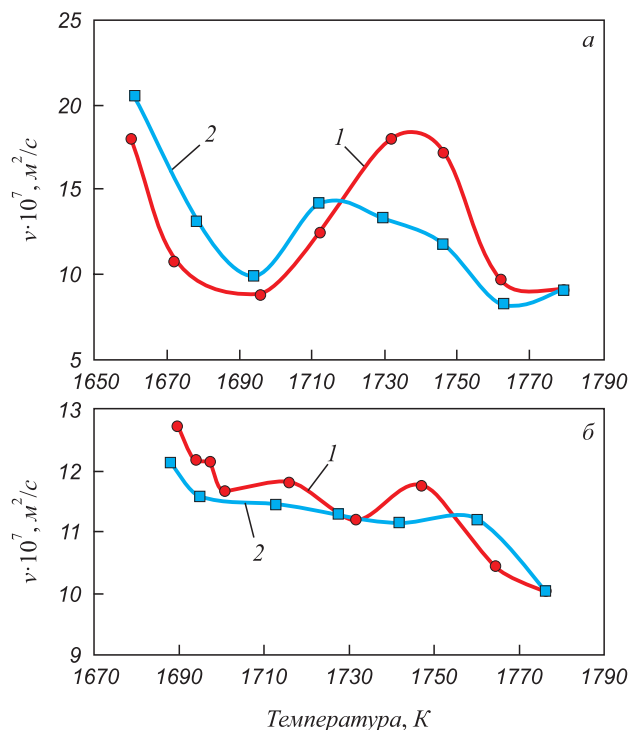


Рис. 2. Температурная зависимость кинематической вязкости расплавов азотистой стали марки 04X20H6Г11М2АФБ (а) и низкоазотистой стали ([N] = 0,063 %) с идентичным содержанием других элементов (б): 1 – нагрев; 2 – охлаждение

Fig. 2. Temperature dependence of the melts kinematic viscosity of 04Kh20N6G11M2AFB nitrogen steel (a) and low nitrogen steel ([N] = 0,063 %) with identical content of other elements (b): 1 – heating; 2 – cooling

цией экспоненциального снижения вязкости отмечено anomальное ее возрастание в интервале 1695 – 1746 К. Подобного явления не отмечено для низкоазотистой ([N] = 0,063 %) стали с близким содержанием других элементов (рис. 2, б), что указывает на возможную природу аномалии, связанную с изменением характера микрогруппировок расплава в условиях предельных концентраций азота в отмеченном температурном интервале.

Аномальный характер политермы кинематической вязкости позволил выдвинуть положение о том, что легирование стали марки 04X20H6Г11М2АФБ азотом до 0,47 – 0,49 % приводит к реализации неравновесного структурного состояния жидкого металла. Для его проверки были поставлены специальные эксперименты с расплавами азотистой стали и ее низкоазотистого аналога ([N] = 0,063 %). Суть экспериментальной методики, использованной для оценки влияния азота на равновесность расплава стали, состояла в изучении динамики формирования расплава в ходе изотермической выдержки при температуре 1773 К с фиксацией характера изменений кинематической вязкости жидкого металла.

Концентрация азота существенно влияет на неравновесность расплавов сложнолегированной стали аус-

тенитного класса (рис. 3). В случае низкого (0,063 %) содержания азота динамика изменения вязкости отражает структурное состояние расплава с относительно небольшой степенью исходной неравновесности и явной тенденцией к ее релаксации. Это обеспечило переход в равновесное структурное состояния после 12 000 с выдержки (рис. 3, б). При концентрации азота, близкой к предельной (0,476 %), установление равновесия за время эксперимента (более 14 400 с) не зафиксировано (рис. 3, а). Значительная величина колебаний кинематической вязкости и отсутствие тенденции к ее снижению позволяют говорить не только о существенной неравновесности структурного состояния расплава, но и ее устойчивости при концентрациях азота, близких к насыщению.

Таким образом, сложный химический состав сказывается на микронеоднородности структурного состояния исследуемого металла, однако для стали марки 04X20H6Г11M2АФБ определяющую роль в уровне неравновесности расплава и низкой скорости ее релаксации играет присутствие азота в предельных концентрациях.

Это подтверждают результаты (рис. 4) специально поставленных экспериментов по насыщению азотом низкоазотистой стали ($[N] = 0,063 \%$), имеющей состав, совпадающий по всем основным элементам (кроме азота) с составом исследуемой марки, в услови-

ях изотермической выдержки при температуре 1773 К в атмосфере, состоящей из 80 % особо чистого азота и 20 % гелия. После 4200 с выдержки отмечается скачкообразное увеличение амплитуды колебательной составляющей. Это позволяет говорить о существенном повышении неравновесности структурного состояния жидкого металла. Проведение аналогичного опыта с прекращением выдержки сразу после возрастания амплитуды колебаний и анализом содержания азота в металле после кристаллизации и охлаждения позволило связать резкое возрастание неравновесности структурного состояния расплава с достижением концентрации азота в металле предельных (0,45 – 0,50 %) значений и скачкообразным увеличением микронеоднородности жидкого металла за счет формирования азотсодержащих кластеров сортового упорядочения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии резервов повышения и стабилизации эксплуатационных свойств азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11M2АФБ за счет снижения неравновесности структурного состояния расплава. В качестве оптимальной степени легирования азотом может рассматриваться концентрация, которая не превышает предельного значения для рассматриваемого химического состава, выше которого резко возрастает неравновесность структурного состояния расплава. Как свидетельствуют данные для промышленных сталей это может существенно стабилизировать и повысить уровень эксплуатационных свойств [19, 20].

Выводы

В ходе проведенных исследований физико-химических характеристик коррозионностойкой легированной азотом стали марки 04X20H6Г11M2АФБ методом кру-

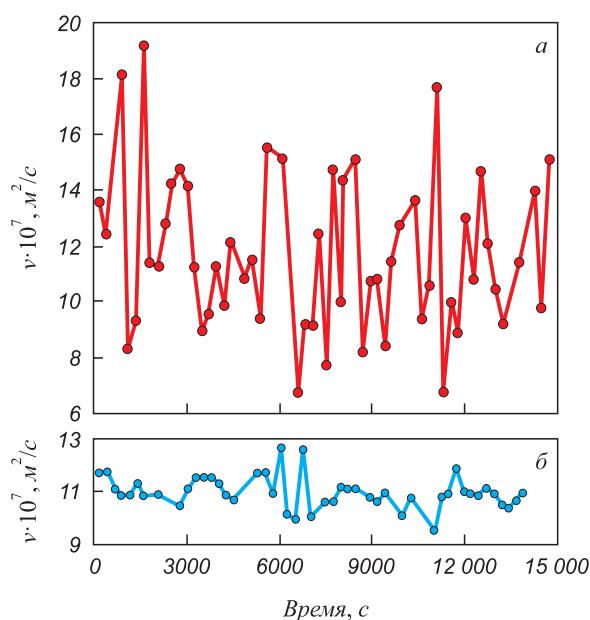


Рис. 3. Динамика изменения кинематической вязкости расплава в ходе изотермической выдержки при температуре 1773 К азотистой стали марки 04X20H6Г11M2АФБ ($[N] = 0,476 \%$) (а) и низкоазотистой стали ($[N] = 0,063 \%$) с идентичным содержанием других элементов (б)

Fig. 3. Dynamics of changes in kinematic viscosity of the melt during isothermal holding at a temperature of 1773 K of 04X20H6Г11M2АФБ nitrogen steel ($[N] = 0.476 \%$) (а) and low nitrogen steel ($[N] = 0.063 \%$) with identical content of other elements (б)

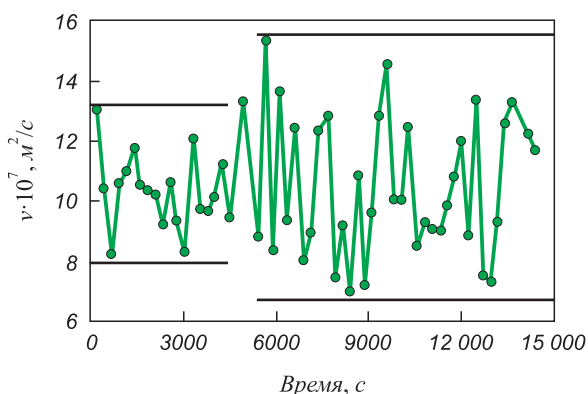


Рис. 4. Динамика изменения кинематической вязкости в ходе насыщения азотом низкоазотистой стали (исходное содержание азота 0,063 %) в условиях изотермической выдержки при температуре 1773 К в атмосфере состава 80 % азота и 20 % гелия

Fig. 4. Dynamics of changes in kinematic viscosity during nitrogen saturation of low-nitrogen steel (initial nitrogen content 0.063 %) in the conditions of isothermal holding at a temperature of 1773 K in atmosphere of 80 % nitrogen and 20 % helium

тильных колебаний тигля с металлом в условиях эксперимента, приближенных к равновесным, определили значение температуры ликвидуса, которое составило 1660 – 1666 К. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования температурного режима выплавки, внепечной обработки и разлива стали. Сравнительный анализ экспериментальных данных о температурах фазового перехода стали марки 04X20H-6Г11М2АФБ и низкоазотистой стали ($[N] = 0,063\%$) с идентичным содержанием других элементов позволил рекомендовать для расчетной оценки влияния азота на температуру ликвидуса сложно- и высоколегированных сталей значение коэффициента $-60\text{ K}/\% [N]$. На основе результатов исследования методом высокотемпературной вискозиметрии структурного состояния расплавов указано на принципиальную возможность повышения и стабилизации эксплуатационных свойств коррозионностойких азотистых сталей за счет снижения неравновесности структурного состояния расплава путем исключения превышения предельных для рассматриваемого химического состава значений концентраций азота.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: Гостехиздат, 1955. – 206 с.
- Исследование вязкости жидких расплавов / Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, С.Н. Сковородко и др. – М.: Наука, 1983. – 244 с.
- Горбач В.Д., Кузьмин С.А., Стецковский Е.В. Исследование возможности применения новой высокоазотистой стали для производства литых заготовок // *Литейное производство*. 2009. № 6. С. 23 – 28.
- Roeser Wm.F., Wensel H.T. Freezing temperatures of high-purity iron and some steels // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1941. Vol. 26. P. 273 – 287.
- Лифшиц А.Г., Еднерал Ф.П. Влияние некоторых легирующих элементов на температуру начала затвердевания стали // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 1965. № 9. С. 74 – 79.
- Basic Open Hearth Steelmaking. – New York: The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1951. – 708 p.
- Смирнов А.Н., Неделькович Л., Джурджевич М., Чернобаева Т.В., Оданович З. Расчет температуры ликвидус стали // *Сталь*. 1996. № 3. С. 15 – 19.
- Howe A.A. Estimation of liquidus temperatures for steels // *Iron and Steelmaking*. 1988. Vol. 16. No. 3. P. 134 – 142.
- Казачков Е.А., Макуров С.Л. Экспериментальное исследование теплофизических свойств сталей в жидком, двухфазном и твердом состоянии. – В кн.: *Исследование процессов с участием окисных и металлических расплавов*. Сб. науч. тр. МИСиС. Вып. 148. – М.: Металлургия, 1983. С. 120 – 127.
- Xin Wang, Xianyong Wang, Bao Wang, Bin Wang, Qing Liu. differential calculation model for liquidus temperature of steel // *Steel Research Int*. 2011. Vol. 82. No. 3. P. 164 – 168.
- Kagawa A., Okamoto T. Influence of alloying elements on temperature and composition for peritectic reaction in plain carbon steel // *Material Science and Technology*. 1986. Vol. 2. No. 10. P. 997 – 1008.
- Andrews K.W. Solidification ranges of steel // A Note Submitted to the Alloy Phase Diagram date Committee of the Metals Society. 1981. P. 1 – 8.
- Климов С.В. Влияние азота на понижение температуры начала кристаллизации легированных расплавов. – В кн.: *Производство и свойства стали и сплавов*. Сб. тр. ЦНИИЧМ. Вып. 63. – М.: Металлургия, 1968. С. 28 – 31.
- Смирнов Л.А., Горбачев И.И., Попов В.В. и др. Исследование растворимости азота в аустенитных сталях при выплавке и последующей кристаллизации с помощью Calphad-метода // *Вопросы материаловедения*. 2018. № 4 (96). С. 53 – 67.
- Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space // *Journal of Applied Physics*. 1951. Vol. 22. No. 12. P. 1471 – 1475.
- Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. Medium-range order and viscosity of molten Cu – 23 % Sn alloy // *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. No. 13 – 14. P. 2001 – 2006.
- Cheng S.-J., Biana X.-F., Zhang J.-X. etc. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt // *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. No. 26 – 27. P. 4191 – 4195.
- Xiaolin Z., Xiufang B., Changchun W., Yunfang L. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy // *Chinese Journal of Physics*. 2018. Vol. 56. No. 6. P. 2684 – 2688.
- Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Дегай А.С. и др. Закономерности формирования расплавов на основе железа и металлургические резервы улучшения эксплуатационных свойств сталей // *Сталь*. 2010. № 8. С. 42 – 46.
- Зуев М.В., Бурмасов С.П., Степанов А.И. и др. Совершенствование технологии современного сталеплавильного производства на основе закономерностей формирования металлических расплавов // *Сталь*. 2013. № 2. С. 27 – 29.

Поступила в редакцию 3 июня 2020 г.

После доработки 29 июня 2020 г.

Принята к публикации 29 июля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. No. 9, pp. 679–685.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MELTS OF CORROSION RESISTANT NITROGEN-ALLOYED STEELS

L.A. Smirnov¹, A.G. Gudov², S.P. Burmasov², A.S. Oryshchenko³, G.Yu. Kalinin³

¹Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

³Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials “Prometey” National Research Center “Kurchatov Institute”, St. Petersburg, Russia

Abstract. Physicochemical characteristics of the melt of nitrogen-alloyed steel of 04Kh20N6G11M2AFB grade (nitrogen content 0.47 ÷ 0.49 %) were investigated by the method of torsional vibrations of a crucible with a metal in the atmosphere providing a stable nitrogen content during the experiment (80 % nitrogen and 20 % helium). Using sensitivity of the method to aggregate state of the test substance, at a heating rate of 0.0033 ÷ 0.0050 K/s, the liquidus temperatures were experimentally determined for 04Kh20N6G11M2AFB steel (1660 ÷ 1666 K) and low-nitrogen steel ($[N] = 0.063\%$) with identical content of other elements

(1685 ÷ 1690 K). This made it possible to recommend the value of the coefficient – 60 K/% [N] for the calculated assessment of the effect of nitrogen on liquidus temperature of complex and high-alloy steels. It is shown that the viscosity of the melt of 04Kh20N6G11M2AFB steel has a relatively high level $((11.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$ in comparison with the traditional $((8.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s})$ austenitic steels with a relatively small partial effect of nitrogen. A significant non-equilibrium of the melt structural state of this steel was established by high-temperature viscometry methods. Comparative analysis of polytherms and isotherms of the melt kinematic viscosity for 04Kh20N6G11M2AFB steel and its low nitrogenous ([N] = 0.063 %) analogue made it possible to conclude that the presence of nitrogen at concentrations close to saturation plays a decisive role in the level of non-equilibrium of the melt and low rate of its relaxation. It was confirmed as a result of special experiments on the saturation of low-nitrogen steel with nitrogen, during which a sharp increase in non-equilibrium of the melt structural state was recorded with achievement of nitrogen concentration in the metal of limiting values (0.45 ÷ 0.50 %). The principal possibility of increasing and stabilizing the operational properties of corrosion resistant nitrogen-alloyed steels is indicated by reducing non-equilibrium of the melt structural state by eliminating the excess of nitrogen concentration limits for the considered chemical composition.

Keywords: corrosion-resistant steel, alloying with nitrogen, liquidus temperature, melt, kinematic viscosity, structural state, non-equilibrium.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-9-679-685

REFERENCES

- Shvidkovskii E.G. *Nekotorye voprosy vyazkosti rasplavlennykh metallov* [Some Issues of Molten Metals Viscosity]. Moscow: Gos-tekhnizdat, 1955, 206 p. (In Russ.).
- Shpil'rain E.E., Fomin V.A., Skovorod'ko S.N. etc. *Issledovanie vyazkosti zhidkikh rasplavov* [Investigation of Liquid Melts Viscosity]. Moscow: Nauka, 1983, 244 p. (In Russ.).
- Gorbach V.D., Kuz'min S.A., Stetsukovskii E.V. Possibility of using new high-nitrogen steel for the production of cast billets. *Lit-einoe proizvodstvo*. 2009, no. 6, pp. 23–28. (In Russ.).
- Roeser Wm.F., Wensel H.T. Freezing temperatures of high-purity iron and some steels. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1941, vol. 26, pp. 273–287.
- Lifshits A.G., Edneral F.P. Influence of some alloying elements on the temperature of steel solidification beginning. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1965, no. 9, pp. 74–79. (In Russ.).
- Basic Open Hearth Steelmaking*. New York: The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1951, 708 p.
- Smirnov A.N., Nedel'kovich L., Dzhurdzhevich M., Chernobaeva T.V., Odanovich Z. Calculation of liquidus temperature of steel. *Stal'*. 1996, no. 3, pp. 15–19. (In Russ.).
- Howe A.A. Estimation of liquidus temperatures for steels. *Iron and Steelmaking*. 1988, vol. 16, no. 3, pp. 134–142.
- Kazachkov E.A., Makurov S.L. Experimental study of the thermo-physical properties of steels in liquid, two-phase and solid state. In: *Issledovanie protsessov s uchastiem okisnykh i metallicheskh rasplavov: Sb. nauch. tr. MISiS. Vyp. 148* [Investigation of processes involving oxide and metallic melts: Collection of sci. papers MISiS. Issue 148]. Moscow: Metallurgiya, 1983, pp. 120–127. (In Russ.).
- Xin Wang, Xianrong Wang, Bao Wang, Bin Wang, Qing Liu. Differential calculation model for liquidus temperature of steel. *Steel Research Int.* 2011, vol. 82, no. 3, pp. 164–168.
- Kagawa A., Okamoto T. Influence of alloying elements on temperature and composition for peritectic reaction in plain carbon steel. *Material Science and Technology*. 1986, vol. 2, no. 10, pp. 997–1008.
- Andrews K.W. Solidification ranges of steel. *A Note Submitted to the Alloy Phase Diagram Date Committee of the Metals Society*. 1981, pp. 1–8.
- Klimov S.V. Influence of nitrogen on a decrease in temperature of crystallization beginning of alloyed melts. In: *Proizvodstvo i svoystva stali i splavov: Sb. tr. TsNIChM. Vyp. 63* [Production and Properties of Steel and Alloys: Coll. of papers of TsNIChM. Issue 63]. Moscow: Metallurgiya, 1968, pp. 28–31. (In Russ.).
- Smirnov L.A., Gorbachev I.I., Popov V.V. Study of nitrogen solubility in austenitic steels during smelting and subsequent crystallization using CALPHAD. *Voprosy materialovedeniya*. 2018, no. 4 (96), pp. 53–67. (In Russ.).
- Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space. *Journal of Applied Physics*. 1951, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475.
- Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. Medium-range order and viscosity of molten Cu – 23 % Sn alloy. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, no. 13–14, pp. 2001–2006.
- Cheng S.-J., Biana X.-F., Zhanga J.-X. etc. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, no. 26–27, pp. 4191–4195.
- Xiaolin Z., Xiufang B., Changchun W., Yunfang L. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy. *Chinese Journal of Physics*. 2018, vol. 56, no. 6, pp. 2684–2688.
- Burmasov S.P., Gudov A.G., Degai A.S., Stepanov A.I., Smirnov L.A. Formation of iron-based melts and scope for improvement in steel properties. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 8, pp. 741–745.
- Zuev M.V., Burmasov S.P., Stepanov A.I., Gudov A.G., Murzin A.V., Zhitlukhin E.G. Improvement in steel smelting by studying melt behavior. *Steel in Translation*. 2013, vol. 43, no. 2, pp. 106–109.

Information about the authors:

L.A. Smirnov, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher (uim@ural.ru)

A.G. Gudov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Metallurgy Iron and Alloys” (a.g.gudov@urfu.ru)

S.P. Burmasov, Cand. Sci. (Eng.) (s.p.burmasov@urfu.ru)

A.S. Oryshchenko, Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), General Director (oac@crism.ru)

G.Yu. Kalinin, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory “Metal Science of Steels with Special Physical Properties” (npk3@crism.ru)

Received June 3, 2020

Revised June 29, 2020

Accepted July 29, 2020